

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 1999 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

01219448
ION SELECTIVE ELECTRODE AND ITS MANUFACTURE

PUB. NO.: 58-156848 [JP 58156848 A]
PUBLISHED: September 17, 1983 (19830917)
INVENTOR(s): KITAJIMA MASAO
SESHIMOTO OSAMU
MIZUTANI SHIGEMITSU
APPLICANT(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD [000520] (A Japanese Company or
Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 57-040398 [JP 8240398]
FILED: March 15, 1982 (19820315)
INTL CLASS: [3] G01N-027/30
JAPIO CLASS: 46.2 (INSTRUMENTATION -- Testing)
JAPIO KEYWORD: R042 (CHEMISTRY -- Hydrophilic Plastics); R125 (CHEMISTRY --
Polycarbonate Resins)
JOURNAL: Section: P, Section No. 242, Vol. 07, No. 278, Pg. 158,
December 10, 1983 (19831210)

ABSTRACT

PURPOSE: To ensure insulation between conductive layers, and to obtain exact potential response, by forming a conductive layer on an insulating support, forming a groove through the conductive layer to the inside of the support, and laminating an ion-selective layer on the groove and the conductive layer.

CONSTITUTION: A silver layer 111 is vapor deposited on an insulating support 19 made of polyester, or the like, and a groove 110 having thickness of ≥ 10 times that of the layer 111 and $\geq 1 \mu\text{m}$ width is formed on the almost middle part of the support 19 with a cutter. The layer 111 is coated with a liquid mask agent so as to cover both ends of the layer 111 in the longitudinal direction, after drying, the disclosed layer 111 is oxidized and chlorinated by using $\text{K}(\text{sub } 2)\text{Cr}(\text{sub } 2)\text{O}(\text{sub } 7)$ and HCl solution to form an AgCl layer 121. After the mask agent is removed by washing with water, the groove 110 and the layer 121 are coated with a solution containing a substance corresponding to an objective ion, such as $\text{K}(\text{sup } +)$, $\text{Na}(\text{sup } +)$, $\text{Ca}(\text{sup } 2+)$, $\text{Cl}(\text{sup } -)$, $\text{HCO}(\text{sub } 3-)$, or $\text{CO}(\text{sub } 32-)$, together with a binder, and dried to form an ion-selective layer 14, thus the electrodes on both sides of the grooves is perfectly insulated with the groove 110 and exact potential response can be obtained.

Japanese Unexamined Patent Publication #58(1983)-
156848

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—156848

⑤ Int. Cl.³
G 01 N 27/30

識別記号

庁内整理番号
7363—2G

⑬ 公開 昭和58年(1983)9月17日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 20頁)

⑭ イオン選択電極及びその製造法

朝霞市泉水三丁目11番46号富士
写真フィルム株式会社内

⑯ 特 願 昭57—40398

⑰ 発 明 者 水谷重光

⑱ 出 願 昭57(1982)3月15日

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑲ 発 明 者 北島昌夫

⑳ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社

朝霞市泉水三丁目11番46号富士
写真フィルム株式会社内

南足柄市中沼210番地

㉑ 発 明 者 瀬志本修

㉒ 代 理 人 弁理士 砂川五郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

イオン選択電極及びその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体の上に導電性層およびイオン選択層を順次積層してなるイオン選択電極において、該導電性層が少なくとも一つの孔を有しており、その孔の長さが該イオン選択層で被覆されていることを特徴とするイオン選択電極。

(2) 上記導電性層が、導電性層の厚さの10倍以上の深さをもつている特許請求の範囲(1)に記載のイオン選択電極。

(3) 上記導電性層が、少なくとも1μmの幅をもつている特許請求の範囲(1)に記載のイオン選択電極。

(4) 上記導電性層が、導電性金属の層及び導電性金属酸化物の層から選ばれる特許請求の範囲(1)に記載のイオン選択電極。

(5) 上記導電性層と、上記イオン選択層との間

に導電性層に用いられた導電性金属の水不溶性塩の層が設けられている特許請求の範囲(4)に記載のイオン選択電極。

(6) 上記導電性層によつて与えられた導電性層の厚さが、上記の定電位を示す面積を確保している特許請求の範囲(1)に記載のイオン選択電極。

(7) 支持体の上に、導電性層およびイオン選択層を順次積層してイオン選択電極を製造する方法において、導電性層を積層した後、イオン選択層を積層するに先立つて、少なくとも一つの孔を形成することを特徴とするイオン選択電極の製造法。

(8) 上記導電性層が支持体の厚さの少なくとも10倍の深さをもつている特許請求の範囲(7)に記載の製造法。

(9) 上記導電性層の上に形成され、その導電性層は、液体試料がイオン選択層と接触したときに定電位を示す面積を確保している特許請求の範囲(8)に記載の製造法。

00 上記導電層が、導電性層の上に更に水不溶性金属塩層を設けた後に形成される特許請求の範囲(7)に記載の製造法。

01 導電性層が、銀の層であり、水不溶性塩層がハロゲン化銀からなる特許請求の範囲(10)に記載の製造法。

02 ハロゲン化銀の層が、銀層を酸化・ハロゲン化することにより形成される特許請求の範囲(11)に記載の製造法。

03 上記導電性層の上に更に電解質層を設けた後に、上記層を形成する特許請求の範囲(7)に記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、イオン濃度又はイオン活量測定用電極に関する。特に本発明は、水性液、血液、血清などの体液中のイオン濃度をポテンシオメトリカルに測定するための、イオン選択電極及びその改良された製造法に関する。

本発明はさらにイオン活量測定器具に関する。

一試に生体液中の K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、

- 3 -

層したドライタイプのものである。この電極フィルム2層を一对にし、ブリッジで連絡し、電位差計につないだ後、試料液と標準液とをこの一对の電極フィルム上にそれぞれ点着し、電位差を測定する事によつて試料液中のイオンの濃度を知る事が出来る。

ドライタイプのイオン選択電極は、最上層のイオン選択膜の種類を変えることによつて、夫々特定イオンの測定が出来るもので、従つて、 K^+ 測定用、 Na^+ 測定用、 Cl^- 測定用、 HCO_3^- 測定用、 Ca^{2+} 測定用の如く多くの種類がある。

イオン活量の測定に当つて、最も重要なことは、イオン選択電極を構成する導電性層が被検物質のイオン活量のみに対応する電位レスポンスを生じるべきであり、これ以外の電位レスポンスを生じてはならない点である。

望ましくない電位レスポンスを生じる典型的な例は、ショートによる不正電位の発生である。すなわち、上述の電極フィルムに、試料液体お

Cl^- 、 HCO_3^- などの無機イオン濃度の測定は臨床医学的に重要であり、そのために従来法のイオン選択電極を用いる方法が既に実施されている。

これらはいずれも針状の電極を生体液中に浸漬して測定する形式のものであり、電極の保守、洗浄、コンデিশニング、封蝕、破損などの点で苦差が厄介であり、電極ヘッドを毎回カップ中の被検試料液に十分に浸漬する必要がある。試料液量 μl 以上の試料液量を必要とする。かかる不便を排除するために、電極をフィルム状のドライタイプにして被検試料液をその上に点着する形式の電極フィルムが特開昭52-142584号及び米国特許第4,053,381号に開示されている。このイオン選択電極フィルムは、絶縁性フィルムの上に金属層、金属層の金属と同種の金属の水不溶性塩層、水不溶性塩と共通の陰イオンをもつ水溶性塩を溶解含有する親水性バインダーマトリックスから成る乾膜させた電解質層とイオン選択膜層をこの順に積

- 4 -

上び参照液体をそれぞれ点着した場合、点着された液滴は、各電極フィルムのイオン選択膜(又は保護層が設けられている場合には、保護層)の表面に広がる傾向がある。広がった液は、電極フィルムの端縁(エッジ)から流れ下り、この流れ下液は該電極の種々の構成層をショートしてしまう。そのため、ショートによる不正電位が発生し、あるいは、ショートにより電位がゼロになり、誤った電位差計の読みを与えることとなる。従つて、試料液体又は参照液体によるこのようなショートが起らないようにすることは、電極フィルムにとつて必須のことであつた。

特開昭52-142584号には、電極フィルムのイオン選択層だけを露出し、その他の部分には水が浸透しない様に、プラスチック製のブラットフォーム又は接着剤のストリップ等を被けて各層間のショートを防ぐ方法が提案されている。しかし、これらの方法においては、電極フィルム1個毎に加工を施す必要があるもので、多くの人手を要し、その上、加工が困難で

あるため完全にアンチショートすることが確かしいことがわかった。

また、米国特許第 4,053,381 号には、導電性金属を 2 個並べて一対とし、その上に、既導電性金属それぞれに対してではなく一対のものに共通に成層された、水不溶性塩、電解質層およびイオン選択層の三層からなる構成のイオン選択電極フィルムが記載されている。しかしながら、本米国特許に開示のイオン活量測定器具においては、そこに開示の方法によつて製造される限り必然的にエッジが生じており、また、電極として機能する各層のエッジがこのように露出した状態のフィルム状電極がフレームに固定された構造になつてゐるので、液体液面が露出してショートしたり、あるいは液体液面そのものが電極フィルムの端縁を流れ下つて電極形成層をショートする不都合を防ぐため、点着された液体液が点着場所から溢さない場所へと広がらないように、特殊のフレームを設けなければならぬ。

- 7 -

な限り近づけて配列することが望ましい。このような要請は、被検物質のイオン活量にもとづく電位レスポンス以外の不正なレスポンスを察知すべきイオン選択電極にとつては、一のイオン選択電極の導電性層が他のイオン選択電極の導電性層と導通を生じる危険を増加させる以外の何ものでもない。従つて、従来技術においてこのような要請を実現することは不可能と考えられていた。

唯一の例外は、米国特許第 4,053,381 号に記載されている如き、単一の要素 (single element) として一たん必要な層すべてを支持体上に形成したのち、切りこみ (groove) をいれて金属層の電気的分離を図り、電極対として電位差測定に使用する態様である。ここでは切りこみをいれるだけで金属層が電気的に分離されるから、確かにイオン選択電極をコンパクトにまとめるためには有利である。しかしながら、イオン選択電極を構成する全層が設けられた後に切りこみという操作を伴うので、問題となる金属

本発明者らは、公知技術におけるそのような欠点を解消するものとして、導電性層をイオン選択層で被覆することにより、特別のアンチショータイング手段をほとんど必要がないことを見出し、先にこのような発明について特許出願を行なつた。

このようなショート対策にもいやまして重要なのは、イオン選択電極を構成する導電性層が参照電極と導通してはならないという点である。そのためには、殊に電極を一対として用いる示差型電極においては電極間の間隔をできるだけ遠くすれば導通の機会はなく、絶縁の安全度は高くなるのであるが、そうするとイオン流が電位差を生じさせる界面を形成するまでの時間が長くなり、測定の迅速化が望めない。ところが一方ではイオン選択電極をよりコンパクト化しようとする要請がある。特に示差型電極として一対の電極フィルムを使用したい場合、あるいは、多項目を同時に検査したい場合には、コンパクト化のために各イオン選択電極を可能

- 8 -

層を始め電極形成層が切りこみ部分において露出されたエッジをもつことになる。露出された金属層が流下する液滴によつてショートし不正電位を生じるおそれがあることは前記した通りである。それ故、同米国特許においては前記の如く複雑なアンチショータイング手段を講じることが必須とされている。同米国特許にはさらに、支持体及び金属層以外の電極形成層 (イオン選択層、電解質層及び金属の水不溶性塩層からなる三層) がそれぞれ連続の層として設けられ、金属層のみが相互に離隔して電気的絶縁を達成している連続型単電極 (continuous single electrode) が記載されているが、この単電極も金属層のエッジが露出していることになり、各別のアンチショータイングを行わなければならない。

従つて、本発明の目的は前記公知技術の問題点を解消するイオン選択電極を提供することである。

本発明の目的は、また、より正確な電位記号

を可能にするイオン選択電極を提供することであり、アンチショータイング対策を講じる必要のないイオン選択電極を提供することにある。

本発明の目的はさらに、極めて簡単な方法により、しかも低コストで新しいタイプのイオン選択電極を製造することができる方法を提供することにある。

さらに、本発明の他の目的は非常にコンパクトな規模に設計することができるイオン選択電極アセンブリを提供することにある。

本発明のイオン選択電極は、支持体の上に導電性層およびイオン選択層を順次積層してなり、
(付) 該導電性層が少くとも一つの導電性層より成り、
たてられており、かつ、少くともその一方は
液体試料がイオン選択層と接触したときに定電位を示す面を確保しており、

(2) 該導電性層の少くともブリッジ架け部に相当する表面が該イオン選択層で被覆されている。

ことを特徴とする。

-11-

支持体上に設けた後、イオン選択層を設ける前の段階で溝を形成し、続いてイオン選択層で被覆するという工程を採用することにより、従来のイオン選択電極と異なつて溝形成時の切りこみ操作に伴う客の露出エッジが形成されないことにある。

以上の特徴を第1図を参照してさらに詳細に説明する。第1図は、本発明のイオン選択電極のうち最も基本的な層構成をもつものを示す。導電性層11は支持体19上に位置し、符号110で示される溝をもっている。溝110は導電性層11が支持体19上に設けられた後、かつ、その上に位置するイオン選択層14が設けられる前に鋭利なナイフ等で導電性層11の表面を鋸歯状等の切りこみを生じる操作によつて形成される。この溝110はもっぱら導電性層11に絶縁部分を形成させるためであり、従つて、導電性層11が溝110によつてへだてられた状態をもたれば充分であるが、絶縁確保の安全度を高めるためには、支持体19の一

-13-

本発明において、「イオン選択電極」とは半電池もしくは単電極と呼ばれるものを意味する。

本発明においては、溝を設けることによつて導電性層の絶縁が達成されている点に第一の特徴がある。この溝は、導電性層を電気的に絶縁する目的のために設けられるものであるから、その目的が達成される限り、いかなる形状をとるかは問わない。しかしながら、後記の如く最も一般的には鋸歯状操作によつて設けられるので、通常は第1図に示すようなV型の形状(符号110)をとる。

形成された溝によつて導電性層は互いにへだてられるが、少くともその一方は、液体試料がイオン選択電極の最外層に位置するイオン選択層と接触したときに定電位を示すに十分な面積をもつていなければならない。この面積は電気的接続端子として機能すべく導電性層の一部が露出した状態にあるときは、その接続端子部分が設けられる側に確保されるのが望ましい。

本発明における第二の特徴は、導電性層を交

-12-

部を交す程度まで切りこみをいれることが好ましい。導電性層が極めて薄い膜であることを考慮すると、導電性層のみに溝を形成することは非常に厳密な操作上のコントロールを要することを意味し、むしろこのような溝形成は困難である。

溝の深さ、すなわち、切りこみの深さは、上記の如く導電性層が非常に薄い膜であること、絶縁をより完全にするために引きつづきイオン選択層の塗布を行なうことに従ひ、支持体の平面性を実質的に損なわない程度に深くすることが望ましい。溝の深さは、具体的には支持体や金属層の膜厚、それらの材料などによつても異なるが、一つの目安として、導電性層の厚さの10倍以上であるが、数ミクロン以上であることが望ましい。例えば、導電性層11の膜厚が5000Åであるとする、切りこみの深さは5~50ミクロン程度とするのが最も好ましい。溝の間、すなわち、切りこみの間は、導電性層の絶縁が実現される限りどんなに狭くてもよい。

-14-

が、その後の測定操作中に想定されうる導通を考慮すると、少くとも1ミクロン以上、好ましくは10 μ ~1mmであることが望ましい。

溝を設ける位置は目的とするイオン選択電極の形態(例えば、単電極であるか、示差型電極であるか等)により、あるいは絶縁機能の他に供与する如き他の効果を付加するかどうか等によつて決まるが、少くともへだたせられた導電性層の一方に相当する側のイオン選択電極が液体試料と相接して定電位を生じる表面積をもつような位置でなければならぬ。そして、そのような表面積が確保されている側に接点端子として機能する導電性層の露出部分(符号52で示されている)が設けられる。もつとも、針状プローブ等で穿さくする手段により導電性層との電気的接触を図ることができれば、もちろん導電性層を一部露出する必要はなく、溝を設ける位置は任意である。

導電性層11が溝110によつて遮断された後、その上にイオン選択層14が塗布される。

-15-

しい。イオン選択層や保護層はそれ自身電気的に絶縁性であるので実質上全ての面を覆うことにより、切り込みによつて隔てられている二つの金属層間の絶縁は更に確実なものとなる。しかし、切り口の全表面を完全に覆う必要はなく、電位測定上問題のない程度の絶縁が実現できるように被覆されていればよい場合のあることは勿論である。

第1図に示すイオン選択電極(単電極)は、第2図に示すように切り込みを符号110A及び110Bで示す2箇所に左右対称となるように設け、同様にイオン選択層14で被覆した後、 \times で切断して作ることもできる。このような方法によれば、単に二つの切り込みを設けるだけで、同時に2箇の単電極を得ることができる。無駄を省いて工程を単純化できるのみならず、さらに減くべきは電気化学的に等質の単電極を得ることができる点である。イオン位置の測定においては一対の電位を用いて電位差を読み取る測定方法がより実用的であり、広く行

イオン選択層14は、符号52で示す接点端子部分以外の導電性層11を被覆することになるが、同時に溝110もイオン選択層14で被覆される。こうして、溝110により物理的に遮断されて絶縁を達成している導電性層11はさらに電気絶縁性のイオン選択層14によつて絶縁の程度をより高めているのである。また、イオン選択電極として機能する部分で最もショートをしやすい場所であるブリッジが架けられる場所では、溝110とこれを保護しているイオン選択層14により導電性層11が減エッジ化されており、溝110に直面して右側層部へ万一液体試料が漏れ、導電性層11へ向かつて流下するとしても、定電位を生じるように機能するイオン選択電極部分とは溝110によつて絶縁されているので、本発明のイオン選択電極にあつてはショートを生じる余地がない。

イオン選択層は、切り込みの断面及び支持体中に形成された切り込みの底面など実質的に全ての露出表面を覆うように形成することが望ま

-16-

われているが、その場合、両電極が相互に全く同一の電気化学的特性をもつのが理想的である。しかしながら、電極は長尺物を切断して使用する場合を含め、通常それぞれ個別に製造された後、二個組としてプラスチックフレーム等に組込まれ、現実の使用に供される。このように各別に製造された二個の電極同士が全く同一の特性をもつということは、実際問題としては不可能に近い。

ところが、上記の方法によれば、極めて簡単に等質の電極を同時に得ることができるのである。

第3図には、このような方法を更に進めて共通支持体19上に溝110で導電性金属層11が左右対称にへだてられて絶縁を實現し、さらに該金属の水不溶性塩の層12並びにイオン選択層14で被覆された状態のイオン選択電極を示す。このイオン選択電極は外面上1個の単電極に見えるが、溝110によつてさらに、電気抵抗の高い金属塩層12及びイオン選択層14の被覆によつて導電性層11は完全な絶縁を達

-17-

-18-

成しているので一対の示差型電極を構成している。この電極においては、共通支持体の上に各構成層が同一の条件、同一の操作で設けられるものであり、単に切りこみをいれて層110を形成することによつてのみ二値の電極としての機能もたらされているから、その電気化学的等価性は完璧である。

第3図に示す電極は、共通支持体19の上に、まず導電性金属(鍍)層111を蒸着、メッキ等の手段により設け、次いで金属層111の表面に切りこみをいれて、層110を形成した後、酸化ハロゲン化処理を行なつてハロゲン化銀層121を形成し、その全体及び層110をイオン選択層14で被覆したものである。鍍層111の両端は電気接続端子として一部露出しているが、これは酸化・ハロゲン化処理の際に常法に従いマスクを行なうことによつて実現できる。

本発明においては、上記の如く層による物理的離間ならびにこれを被覆するイオン選択層によつて絶縁の完全を期すものであるが、第3図

に示す態様に従つて酸化・ハロゲン化処理を行なつたとき、意外にも、先に形成された層110の開口断面がさらに拡大されることが確認された。同時に層110が形成された際、その切り口に残された金属くずが酸化・ハロゲン化処理の過程で取り除かれてしまうことも確認された。これは、酸化・ハロゲン化が表面から開始され次第に内部へ進行していくことによる。又第3図(b)に拡大して示すように、ハロゲン化銀層121は層110の切り口に相当する鍍層111のエッジを覆うように形成される。

さらにその上にイオン選択層14が密着されるから、電気絶縁が完全となるばかりでなく、このような構成が同時にショート対策にもなっている。

導電性層間の絶縁は、単一の層による離間が十分であるが、より完全を期すならば、二以上の被覆の層によつてもよい。また、最も導電性の低い導電性層間の外、イオン流の方向と反対側(すなわち外向き)に延がって傾斜より

流下する液がショートを生じるおそれも若干ながら考えられるので、さらに、当該他端に一又は複数の溝を形成することもできる。その代表的な例を第4図に示す。

第5図及び第6図は、第4図に示す複数の溝を形成したイオン選択電極を、それぞれ矢印X及びYの方向から見た断面である。これらの図面からわかるように、本発明のイオン選択電極においては、互いに離間されている導電性層11は、どの端にも露出部分をもっていない。従つて、本発明によるイオン選択電極は外装上単電極でありながら示差型電極としての機能をそなえ、かつ、ショートが生じるどのような機会も排除しているものである。このような構成をもつ本発明のイオン選択電極は、公知技術におけるようなアンチショータイング手段を全く必要としない。

本発明によるイオン選択電極を構成する物質としては、この分野において公知の電極に使用されているものと同じ物質を使用することがで

きる。

まず、本発明のイオン選択電極の導電性金属としては前記の特許明細書等に開示されている公知の電極に用いられている導電性金属を用いることができる。好ましい導電性金属の例としては、銀、白金、パラジウム、金、ニッケル、銅、アルミニウム、インジウムがある。導電性金属酸化物としては、Per Kofstad著「Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides」(New York, Wiley-Interscience, 1972年発行)等に記載の導電性金属酸化物があり、具体例としては、酸化錫(SnO_2)、酸化インジウム(In_2O_3)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化イリジウム(IrO_2)、酸化カドミウム(CdO)、酸化タリウム(Tl_2O_3)、酸化鉄(Fe_2O_3)、酸化鉛(PbO_2 ; PbO)、酸化バナジウム(V_2O_5 ; VO)、酸化ビスマス(Bi_2O_3)、酸化ベリリウム(BeO)、酸化マンガン(MnO_2)、

酸化モリブデン (MoO_3)、酸化錫と酸化アンチモンの混合物、酸化鉛と酸化インジウムの混合物がある。好ましい導電性金属酸化物としては、酸化鉛、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化錫と酸化アンチモンの混合物、酸化鉛と酸化インジウムの混合物がある。

導電性の形成には従来公知の方法を採用する事が出来る。即ち例えば、塩を蒸着する方法、熱電解メッキによる方法、写真材料に使用されている様なハロゲン化銀-水性保護コロイド乳化物を塗布して、全面または面状蒸着-現像を行い、例えば、ゼラチンを含む金属塩層を形成する方法、導電性金属粉末または導電性金属化合物粉末をバインダーとともに分散させて支持体の上に塗布等の公知の方法により面状に塗布、溶媒を除去して乾燥させるか、バインダーを組合または混合させて固化させ、導電性金属層または導電性金属化合物層を設ける方法がある。

バインダーを用いる場合には、後に設けるイオン選択層のバインダーと同じバインダーまた

は類似の疎水性バインダーが好ましい。

バインダーおよび溶媒は公知のもの、例えば、前記の乾燥装置に用いられているバインダーのほか、塗料用のバインダーや塗着剤のなかから適宜に選択して用いることができる。バインダーの例としてはゼラチン、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、アルコール可溶性ポリアミド、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、ポリビニルクロリド、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリスチレン等がある。

これら導電性層は、支持体上に成層されるものであるが、大規模に生産するためには、特開昭56-108979に記載するような方法で、支持体上にストライプ状、もしくは、目的、用途に応じたパターン状に形成すると好都合である。

導電性層を、箔、フィルム、支持体上の被膜として使用する時は、一般に約50nmから約50μmの範囲の厚さであることが望ましい。

-23-

本発明のイオン選択電極に用いられる支持体は、電極の他の部分を支持することができ、電気絶縁性で電気的に不活性な性質をもつ材料から構成できるものであれば、その材料には特別の制限はなく、広く公知の材料から選択して用いることができる。好ましいのは、セルロースアセテート、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン等の膜形成性ポリマーから構成したものである。支持体は、一般に約0.05ないし0.5mmの厚さに形成するのが望ましい。

導電性金属の上に設けられる水不溶性塩の層も、従来公知の方法で設ける事が出来る。例えば、塩を真空蒸着する方法、金属層を $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HX希液或いは $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - NaOH - KX 希液 (X:ハロゲン、例、塩素、臭素、溴素) で処理して金属をハロゲン化合物に変える方法、不溶性塩-水性保護コロイド乳化物を塗布する方法等がある。このうち、金属を $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HX希液で処理したものが安定性の点で最もす

ぐれている。

金属層を酸化・ハロゲン化処理によつてハロゲン化金属に変換すると、前記の如く、切り込みによつて形成した溝が平均して約2倍の開口幅に拡大される。また、切り込みの際に万一生じることがある切りくずは、処理の過程で除かれてしまい、平滑な処理面を得ることができる。これは、酸化・ハロゲン化が層の表面から内部へ同方向に進行すること、処理が進むに従つて形成されるハロゲン化金属層に切りくずが順次とりこまれて連続した層の一部になつてしまうこと、等によるものと思われる。

水不溶性金属塩層の厚さは一般に50nm～10μm、好ましくは50nm～1μmである。

導電性金属層が被膜である場合、被膜の一部を電気活性基として機能させるために、表面近傍をハロゲン化金属に変換させない方法として、公知のレジストを塗布してマスクする方法、「Research Disclosure」誌#19445 (1980年6月号)に開示されているアルカリ

で除去できるレジストを塗布してマスクする方法、特開昭56-33537に開示されているニッケルまたはクロムの厚さ5nmないし20nmの蒸着薄膜を設けてマスクする方法、パラジウムの厚さ1.5nmないし15nmの蒸着薄膜またはインジウムの3nmないし20nmの蒸着薄膜を設けてマスクする方法、被膜剥離性を有する、例えば、フロンマスク（古藤産業製）等を用いてマスクする方法等を適用することができる。

水不溶性塩の層の上に必要に応じて設けられる電解質層も従来公知の方法で設けることが出来る。電解質層の形成については、特開昭52-142584号、米国特許第4,214,968号および特開昭55-92379号明細書記載の技術を用いることが出来る。

イオン選択層は、特定のイオンを選択することができ、好ましくは、参照液又は被検液と接触する以前の乾燥状態において電気絶縁性であればよい。「特定のイオンを選択することがで

きる」とは、特定のイオンのみを選択的に透過または感応する場合のみならず、特定のイオンが測定に十分な時間差をもつて他の測定対象外の物質から選択され得る場合も言及。又、イオン選択層に用いる物質によつては、イオン交換を逃して液中のイオン活性変化に対応するポテンシオメトリカルなレスポンスを測定し、結果的に特定イオンを選択したと同等の性能を発現する場合も、本発明では「特定のイオンを選択することができる」という。

本発明のイオン選択電極は媒体液および必要に応じて用いられる参照液体がともに水性液体であるので、イオン選択層は水不溶性でなければならない。イオン選択層は水不溶性であれば親水性でも疎水性でもよいが、好ましくは疎水性である。

イオン選択層として最も典型的なものは、イオンキャリアー、イオンキャリアー溶媒および疎水性有機バインダー（または、疎水性有機バインダーからなるマトリクス）からなるもので

-27-

ある。イオンキャリアーとしてはバリノマイシン、環式ポリエーテル、テトララクトン、マグロリドアクテン、エンニナチン群、モノニンジン類、グラミシジン類、ノナクテン群、テトラフエニルボレート、環式ポリペプチド等がある。

イオンキャリアー溶媒としてはプロモフェニルフェニルエーテル、3-メトキシフェニルフェニルエーテル、4-メトキシフェニルフェニルエーテル、ジメチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジオクチルフェニルホスフェート、ビス（2-エチルヘキシル）フタレート、オクチルジフェニルホスフェート、トリトリルホスフェート、ジブチルセバケート等がある。

疎水性有機バインダーとしては薄膜を形成し得る疎水性の天然又は合成高分子、例えば、セルロースエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニルデン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリカルボネート、塩化ビニル、酢酸ビニルコポリマー等がある。

-29-

-28-

イオンキャリアー、イオンキャリアー溶媒、疎水性有機バインダー、およびそれらからなるイオン選択層は、特開昭52-142584、米国特許第4053381号、同第4171246号、同第4214968号各明細書および「Research Disclosure」誌掲載文第16113（1977年9月号）に記載の物質および技術を用いることができる。

イオン選択層の材料として、イオン交換樹脂を使用することもできる。イオン交換樹脂を用いる場合には、イオン交換により、イオン含有溶液中のイオン活性変化により生じた電位差応答を測定することになる。

イオン交換樹脂は、カチオン性、アニオン性のいずれであつてもよい。本発明に使用しうる適当なイオン交換樹脂及びこれらを用いるイオン選択層の形成は、特開昭48-82897（特公昭52-47717）に詳述されている。

また、イオン選択層については、測定するイオンが、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- の

-274-

-30-

場合には必須なものであるが、測定するイオンが Cl^- であり、電極が金属層として銀からなり、水不溶性金属塩層として塩化銀からなる構成をとる場合には、イオン選択層は不要である。その代りとして、セルロースエステル（例えば、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、加水分解されたセルロースアセテートブチレート等やそれらの混合エステル）などの特開昭55-89741に記載の物質；特開昭53-72622や同54-1384に記載のラテックス等から形成される層を、被検イオン透過性の保護層として設けてもよい。

導電性金属または金属酸化物の上に設けるイオン選択層は、従来公知の方法で設けることができる。例えば、イオンキャリアーを溶媒に溶解させたものをバインダー溶液中に塗布、乾燥させる。イオンキャリアー濃度は、一般に0.05g～1.0g/m²、イオン選択層の厚さは、約3μm～約125μm、好ましくは5μm～50μm

-31-

号（米国特許第4,148,936に対応）、特開昭55-64759号などに記載されている。

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

厚さ100μmのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムに厚さ約800nmの銀を蒸着し、幅32mm、長さ10cmに切り長さ方向に中心線に沿ってカッター（NTカッターA-300型 日本転写紙K.K.）でフィルムを切り離すことなくフィルム表面のほぼ中央に1本の切り傷（スクラッチ）を入れた。テストによる電気絶縁試験は完全な絶縁を示した。次いで、この銀蒸着PETフィルムの長さ方向の両端に幅5mmで液状マスク剤を塗布乾燥し、塩酸（36%）5g、重クロム酸カリウム7g及び水1ℓからなる水溶液で35℃にて60秒間処理（ハロゲン化処理）して銀層の表面およびその近傍を塩化銀に変化させたのち、水洗乾燥した。

-33-

である。

本発明のイオン選択電極を用いるイオン活量の測定は、電位差測定に要求される液-液間のイオン移動を生じさせ、かつ、促進させるためのブリッジを、橋によつてへたてられた二個の電極間に橋接して設け、各電極（具体的には、イオン選択層あるいは保護層）上に被検液及び参照液を同時に滴下してイオン活量に応じた電位変化を電位差計で読みとることにより行われる。

上記、ブリッジの素材としても公知の材料を適用することができ、例えば、ポラスペーパー（ろ紙・吸液紙）、バインダー、メンブランフィルター、コットン材料（綿布）、増粘剤とポリカーボネート又はポリアミドとの混合物の如き多孔性物質で形成される。ブリッジの好ましい例及びその設け方は、特開昭52-142584号（米国特許第4,053,381、4,214,968及び4,171,246に対応）、同55-59326号、同55-71942号、同55-20499

-32-

号破綻による観察では、ハロゲン化処理の後に切り口の弧が見られ、電気絶縁性がより向上することが判明した。

実施例 2

実施例1に示す銀面の引つかきの方法は、以下に示すようにPETフィルムを一定の速度で搬送することにより、連続的に行なうことができた。

実施例1と同様な銀蒸着PETフィルム（幅32mm×長さ2m）を6m/分の速度で銀蒸着フィルムの長手方向に送りながら、カッターナイフをあてて銀蒸着PETフィルムの長手方向に電気的絶縁が得られるまでの深さの切傷を設けた。切り口の深さはおよそ1～50μmの範囲であつた。

実施例1と同様のハロゲン化処理によりスクラッチされたフィルム状のAg/AgCl電極が得られ、テストによる電気絶縁試験は、完全な絶縁が達成されることを示した。

実施例 3

-34-

ハロゲン化処理した後、塩化銀層の上からカッターナイフをあてて切りこんだ後には、実施例2と同様にスクラッチされたフィルム状Ag/AgCl電極を得た。ハロゲン化処理後切りこみ処理（スクラッチング）した場合にも実施例2と同様に電気的絶縁の完全な電極が得られた。

実施例1～3では切りこみ（スクラッチ）の本数は1本であるが、その数は必要により2～3本に増やすことができ、スクラッチの数を増やした場合には、電気絶縁性が完璧であることが判明した。

実施例 4

実施例2で得られたAg/AgCl電極のAgCl層および切りこみ部分の表面上全面にわたって10wt%酢酸セルロース（アセチル化度39.4% Eastman Chemicals社製）及びポリエチレングリコール（平均分子量400）5wt%を含むアセトン溶液を塗布し、乾燥膜厚3μmの保護膜を付けた。切りこみ部分の近

-35-

特開昭56-92887に記載のラテックス（スチレン-ブチルアクリレート-アクリル酸-ヒドロキシメチルアクリルアミド：50-42-2-6wt%）を用いる以外は、実施例4と同様にスクラッチ膜厚で5μmの保護膜を形成した。実施例4と同様の評価をしたところ、第2表に示す結果が得られた。

第 2 表

Cl ⁻ イオン濃度	77 meq/l	102 meq/l	120 meq/l
電位 (mV)	6.0	-0.3	-3.9
σ	0.60	0.5	0.3

第2表から明らかなように、Cl⁻濃度の対数と電位との間には再現性よく良好な直線関係が得られた。

実施例 6

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、VYNS[®]（重合比=90:10 ユニオンカーバイド社製、以下同じ。） 0.9 g
ジオクチルフタレート 2.4 g

-37-

物を拡大観察したところ、第3図に示す断面図の形状であることが判明した。

こうして得られた長尺電極を約6mm間隔に切断し、ペーパーブリッジ（特開昭56-112030）を用いてオリオンマイクロプロセサ-イオナライザーモデル901により電位の測定を行なった。結果は第1表のようであった。ここで標準液としてはVERSATOL（商品名 General Diagnostic社製、以下同じ。）を用い、電位は11回測定した場合の平均値である。

第 1 表

Cl ⁻ イオン濃度	77 meq/l	102 meq/l	120 meq/l
電位(mV)	5.7	-0.26	-4.1
σ	0.30	0.26	0.1

σ：標準偏差（以下同じ）

第1表に示すように、Cl⁻濃度の対数と電位との間に再現性よく良好な直線関係が得られた。

実施例 5

-36-

バリノマイシン 0.044 g
メチルエチルケトン（MEK） 5 g
からなる溶液を、AgCl上に乾燥膜厚で30μmに塗布し、カリウム選択膜とした以外は実施例2と同様にスクラッチ電極を作った。

実施例4と同様にスクラッチ、あるいはカタン糸を用い方差法によりイオン選択電極の性能を評価した結果、第3表のようであった。標準液としては、VERSATOLを用いた。

第 3 表

	VERSATOL AA	VERSATOL	VERSATOL AA (+6mmol KCl)
K ⁺ 濃度 (meq/l)	3.1	4.6	9.1
電位 (mV)	-11.2	-0.1	15.2

K⁺濃度の対数と電位との間には直線関係が得られ、その電位スロープは58.1mVであった。

実施例 7

-38-

V Y N S	0.9 g
ジオクテルフタレート	2.4 g
M E K	5 g
メチルモネンシン	0.22 g

からなる溶液を塗布し、乾燥膜厚で $25 \mu m$ のナトリウムイオン選択膜を形成した以外は、実施例2と同様にしてイオン選択電極を得た。

Na^+ イオン濃度 $140 meq/l$ を標準液として用いる差測定法では $56 mV$ の電位スロープが得られた。

実施例 8

ポリ塩化ビニル	10 g
4-オクタトリフルオロアセトフェノン	5 g
ジドデシルフタレート	10 g
トリオクテプロピルアンモニウムクロリド	0.4 g

からなる溶液を塗布し CO_3^{2-} 用のイオン選択膜を形成した以外は実施例2と同様にしてイオン選択電極を作製した。実施例7と同様の方法で評価した結果、 CO_3^{2-} 濃度の対数と電位との間には直線関係が得られ、その電位スロープ

-39-

た。

実施例 10

厚さ $800 nm$ の銀が蒸着された厚さ $180 \mu m$ のPETフィルムを $32 mm \times 200 mm$ に切り、実施例1と同様に液状マスク剤を使用して、その端部を残し、実施例1の方法によりハロゲン化した。次いで、 5% ポリビニルアルコール- $0.2 M KCl$ を塗布し、乾燥膜厚で $5 \mu m$ の電解質層を設けた。その後、実施例1の方法により、スクラッチし電氣絶縁を完全にした。さらにこの上に、実施例6に記載の組成をもつカリウムイオン選択膜を設けることにより、スクラッチ型電極を調製した。

実施例6と同様にして、上記電極の性能を評価したところ、実施例6と同等の結果が得られた。

上記カリウムイオン選択膜の代りに、実施例7、8及び9に示す組成をもつナトリウムイオン選択膜、 CO_3^{2-} 用イオン選択膜及びクロルイオン選択膜をそれぞれ設ける以外は、上記と

は $27 mV$ であった。

実施例 9

V Y N S	0.9 g
トリオクテプロピルアンモニウムクロリド	1.35 g
ジドデシルフタレート	0.03 g
M E K	5 g

からなる溶液を塗布し、乾燥膜厚で $28 \mu m$ のクロルイオン選択膜を形成した以外は実施例2と同様にしてイオン選択電極を得た。ブリッジとしてカタン素を用いて $VERSATOL(103 meq/l)$ を標準液とし、 Cl^- イオン濃度が $77 meq/l$ 、 $120 meq/l$ の溶液を測定したところ、第4表に示す結果が得られた。

第 4 表

標準液

$77 meq/l$ $103 meq/l$ $120 meq/l$

電位 (mV) 7.0 -0.1 -4.1

第4表から明らかなように、 Cl^- 濃度の対数と電位との間には、良好な直線関係が得られ

-40-

同様の操作をくり返し、 Na^+ 、 CO_3^{2-} 及び Cl^- 測定用のスクラッチ型電極を調製した。各電極について実施例6と同じ方法でこれらの性能を評価したところ、同等の結果が得られた。

実施例 11

実施例2におけるハロゲン化の工程を行なうことなく、スクラッチ法直接実施例7、8及び9に記載の組成をもつイオン選択膜を設け、 Na^+ 、 CO_3^{2-} 及び Cl^- 用スクラッチ型イオン選択電極をそれぞれ調製した。各電極の電位スロープは $50 \sim 60 mV$ の範囲であつた。

実施例 12

前記実施例1～11においては、同時に一對の電極系が得られるが、単電極以下に示すように作成することができた。実施例2のスクラッチングの際、第2図に示すように2本のスクラッチ110A及び110Bを入れた。このスクラッチングの後に、イオン選択14（あるいは保護膜）を適用し、接統端子52A及び52Bを疎く全表面を被覆する。次いで、スクラッチ

110A及び110B間を×-×に沿って切り離すことにより、二個の単電極が得られる。

こうして得られた単電極の一方にC ℓ [⊖]用の電極を対極とし(標準電極となる)、他方の単電極に実施例6、7及び8に記載の組成をもつK[⊕]、Na[⊕]及びCO₃^{2⊖}用イオン選択電極層をそれぞれ塗設してなるK[⊕]、Na[⊕]及びCO₃^{2⊖}用イオン選択電極をそれぞれ上記標準電極と組合せることにより、直接法用イオン選択電極器具を調整することができた。

実施例 1 3

180 μ mのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムに厚さ約500nmの銀を蒸着し、32mm×2mに切つた。次いで、第4～6図に示すように、長手方向に連続して幅1mm間隔で3本のスクラッチ110C、110D及び110Eを入れた。さらに短方向に6mmと1mmの間隔でスクラッチ110Fを入れた後、接続端子として機能する部分52を残して実施例2と同様にハロゲン化処理を行なつた。

-43-

示すイオン選択電極をそれぞれ矢印X及びYの方向からみた断面図である。

- | | |
|---------------|---------------|
| 110 : 溝 | 121 : ハロゲン化銀層 |
| 11 : 導電性層 | 14 : イオン選択層 |
| 111 : 銀層 | 19 : 支持体 |
| 12 : 水不溶性金属塩層 | 52 : 接続端子 |

以 上

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

代理人 弁理士 砂 川 五 郎
(ほか1名)

Ag/AgCl電極上に、実施例6～9に記載の組成をもつイオン選択層又は実施例4及び5に記載の組成をもつ保護層をそれぞれ設けた。最後に、中央のスクラッチ110Dの1mm間隔のほゞ中央を切り離すことにより、3面がスクラッチにより電気的に絶縁されたK[⊕]、Na[⊕]、CO₃^{2⊖}及びC ℓ [⊖]用の各イオン選択電極を得ることが出来た。各電極の性能は、一面のみを絶縁したものと同等であつた。

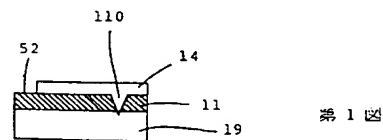
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のイオン選択電極の基本的な構造を示す断面図、第2図は、×-×で切断して第1図に示すイオン選択電極を同時に二個作る場合を示す断面図である。

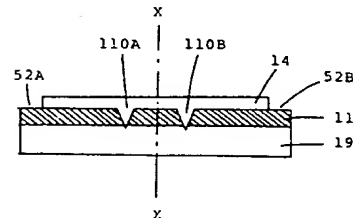
第3図(イ)は、示差型として使用する本発明のイオン選択電極の好ましい一態様を示す断面図であり、同(ロ)は、溝部分の拡大図である。

第4図は、同じく示差型として使用する本発明のイオン選択電極の更に好ましい一態様を示す断面図であり、第5図及び第6図は第4図に

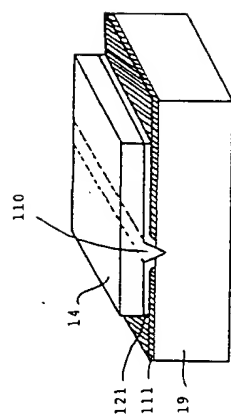
-44-



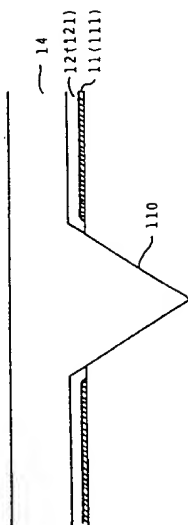
第1図



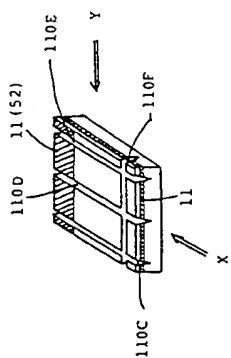
第2図



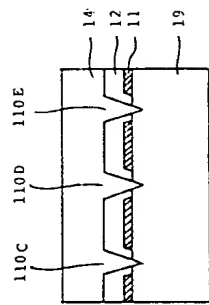
第3図 (イ)



第 3 頁 (n)



第 4 图



अ. 5

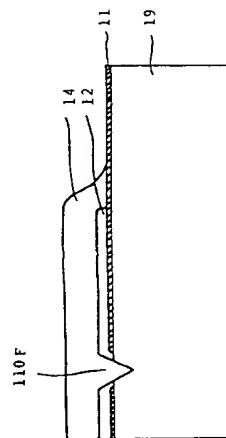


图 6-5-5

手続補正書

昭和57年4月25日

特許庁長官 若杉和夫殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第040398号

2. 発明の名称

イオン選択電極及びその製造法

3. 補正をする者

事件との関係：特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名称(520) 富士写真フイルム株式会社

代表者 大西 貢

4. 代理人

住所 〒150 東京都渋谷区神宮前2-2-39-417

電話 (402) 9088

氏名 弁護士(6334) 砂川五郎 (ほか1名)

5. 補正命令の日付

自発

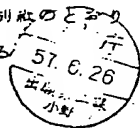
6. 補正の対象

要仕状及び図面

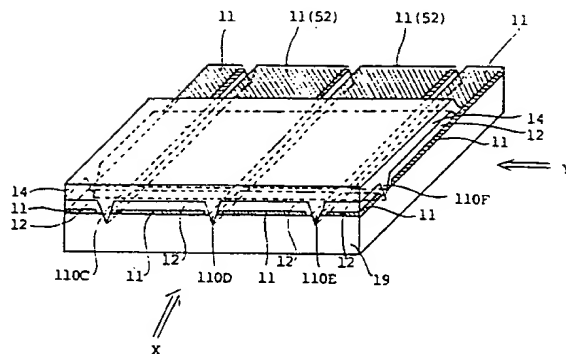
7. 補正の内容

(1) 別紙のとおり

(2) 第4図を別紙のとおり補正する



第4図



手続補正書(自発)

昭和58年6月14日

特許庁長官 若杉和夫殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第040398号

2. 発明の名称

イオン選択電極及びその製造法

3. 補正をする者

事件との関係：特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名称(520) 富士写真フイルム株式会社

代表者 大西 貢

4. 代理人

住所 東京都渋谷区神宮前2-2-39-417

氏名 弁護士(6334) 砂川五郎 (ほか1名)

5. 補正命令の日付

自発

6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」、「発明の詳細な説明」及び「図面の簡単な説明」の欄並びに図面

7. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。

(2) 明細書4頁1行の「 HCO_3^- 」の後に「あるいは CO_3^{2-} 」を挿入する。

(3) 同頁最下行の「させた」を「された」に訂正する。

(4) 同頁同行の「イオン選択膜層」を「イオン選択層」に訂正する。

(5) 同5頁11行の「 HCO_3^- 」のあとに「あるいは CO_3^{2-} 」を挿入する。

(6) 同6頁2行の「イオン選択膜」を「イオン選択層」に訂正する。

(7) 同頁15行の「プラスチック製」を「プラスチック製」に訂正する。

(8) 同頁16行の「ストリップス等」を「ストリップ等」に訂正する。

(9) 同7頁9行の「活量測定器具」を「選択電極フイルム」に訂正する。

(10) 同頁13行の「フイルム状電極が」の後に「イオン活量測定器具の」を挿入する。

(11) 同8頁16行の「一方では」を「一方」に訂正する。

- (12) 同10頁3行の「ショートレ」を「ショートレ」に訂正する。
- (13) 同11頁1行の「提供すること」を「提供すること」に訂正する。
- (14) 同頁10行の「極アセンブリ」を「極対アセンブリ」に訂正する。
- (15) 同12頁2行目の後に次の文を挿入する。
「具体的には第1図に示すような構造のイオン選択電極であり、絶対型電極としてあるいは示差型電極の一を構成する電極として使用されるものである。

本発明は、例えば第3図(4)に示すように支持体やイオン選択層が共通であるためその外観が単電極であるかの如く観察される電極をも含むが、この電極は一对のイオン選択電極としての理想的な機能を備えている新しいタイプの電極である。

本発明においては見かけ上単電極又は半電池でありながらイオン選択電極対として機能するような電極を従来公知の単電極又は

- 3 -

実際には溝の深さの上限は支持体の膜厚の $\frac{1}{2}$ 程度以下に設定するのが無難であろう。

さらに溝の深さは導電性層の膜厚によつても左右される。」

- (21) 同頁18行の「ミクロン」を「 μm 」に訂正する。
- (22) 同頁19行の「溝の巾」を「溝開口部の巾」に訂正する。
- (23) 同頁同行の「切りこみの巾」を「切りこみ開口部の巾」に訂正する。
- (24) 同頁最下行の「狭くても」を「狭くても」に訂正する。
- (25) 同15頁3行の「10 μ 」を「10 μm 」に訂正する。
- (26) 同17頁下から4行の「等質」を「等価」に訂正する。
- (27) 同18頁13行及び最下行の「11」のあとに「(111)」を挿入する。
- (28) 同頁15行及び19行の「12」のあとに「(121)」を挿入する。

- 5 -

半電池と区別する便宜上「イオン選択電極対」からなる単一型(イオン選択)電極又は単に「単一型(イオン選択)電極」と呼ぶことがある。」

- (16) 同頁12行の「形成された溝によつて」を「導電性層は」の後に移動する。
- (17) 同頁17行の「機能すべく」のあとに「、」を挿入する。
- (18) 同13頁17行の「。」を「、」に訂正する。
- (19) 同14頁15行の「数ミクロン」を数 μm に訂正し、その後に「(約2~3 μm)」を挿入する。
- (20) 同頁16行の「望ましい。」のあとに次の文を挿入する。
「溝の深さの上限は支持体が破壊されたり切断されてしまうという状態が生じない程度までは許容することができる。従つて支持体が薄層であれば形成される溝は浅くなり、厚い層であれば当然深くなつてもよいが、支持体表面が平面性を維持することが望ましいから、

- 4 -

- (29) 同頁16行の「された状態の」のあとに「単一型」を挿入する。
- (30) 同頁下から2行の「高い」のあとに「水不溶性」を挿入する。
- (31) 同19頁の2行の「電極」を「単一型電極」に訂正する。
- (32) 同頁5行の「電極」を「イオン選択電極」と訂正する。
- (33) 同頁9行、10行及び14行の「111」を「11(111)」に訂正する。
- (34) 同頁13行の「121」を「12(121)」に訂正する。
- (35) 同頁14行の「銀層」を「導電性金属(銀)層」に訂正する。
- (36) 同20頁3行の「開口断面」を「開口部断面」に訂正し、そのあとに「(第3図(4)において符号Wで示す部分)」を挿入する。
- (37) 同頁10行の「121」を「12(121)」に訂正し、同行「銀層」111を「導電性金属(銀)層」11(111)」に訂正する。

- 6 -

- (38) 同 21 頁 6 行の「形成した」のあとに「単一型」を挿入する。
- (39) 同頁 10 行の「どの端部」を「電極として機能するどの端部」に訂正する。
- (40) 同頁 11 行の「よる」のあとに「単一型」を挿入する。

- (41) 同頁 17 行のあとに次の文を挿入する。
- 「第 7 図は、第 4 図に示す単一型電極と同じく複数の溝を形成した示差測定用の単一型電極であるが、溝 110 をさらにイオン流の方向と反対側に接続端子部 52 をも離間するように設けた単一型電極の斜視図を示すものである。この単一型電極はその平面図を示す第 8 図から明らかなように、すべての辺縁部が溝 110 で包囲されており、どの端部も露出することがない。しかも接続端子部 52 は互いに最も遠く位置しており、ショートのおそれに対しては万全の対策となつている。

第 9 図は、第 4 図又は第 7 図に示す単一型電極と同じ層構成をとるものであるが、導電

性層 11 を相互に離間するための溝 110 を 3 本 (C, D, E) 並列に形成した単一型電極の斜視図である。この単一型電極においては 3 本の溝 110 C, 110 D, 及び 110 E に加え、これと直交するように図示の位置にさらに 2 つの溝 110 F が形成されて個々の単電極の絶縁が完全に達成されている。特に 3 つの溝の中央部に位置する溝 110 D は試料液によるショートのおそれに対して二重の隔壁となる。

第 10 図及び第 11 図は第 9 図に示す単一型電極をそれぞれ矢印 X 及び Y の方向から見た場合の拡大断面図を示す。

以上第 1 図から第 10 図においては、本発明において最も基本的な層構成のイオン選択電極について、ショートを生ずるおそれのない電気化学的に等価なイオン選択電極を得るのに必要な溝の種々の態様をその設定位置、個数に焦点をあてて説明したが、以上の基本的な態様はさらに以下に説明する他の層構成

- 7 -

のイオン選択電極についても同様に適用することができる。

その代表的なものを下記に示す。

- (1) 支持体、導電性金属層 (導電性金属酸化物層であつてもよい。以下同じ。)、導電性層に用いられた導電性金属の水不溶性塩の層及びイオン選択層をこの順に設けてなるイオン選択電極。
- (2) (1)の層構成に加えて、上記水不溶性塩の層とイオン選択層との間にさらに電解質層を設けてなるイオン選択電極。
- (42) 同 24 頁 9 行の「クロリドン」を「ピロリドン」に訂正する。
- (43) 同 29 頁最下行から 2 行の「塩化ビニル、酢酸ビ」を「塩化ビニル-酢酸^ビ」に訂正する。
- (44) 同 30 頁最下行の「 HCO_3^- 」のあとに「又は CO_3^{2-} 」を挿入する。
- (45) 同 33 頁下から 2 行の「ハロゲン化」を「酸化・クロル化」に訂正する。
- (46) 同 34 頁 1 行及び 16 行の「ハロゲン化」

を「酸化・クロル化」に訂正する。

- (47) 同 35 頁 1 行及び 4 行の「ハロゲン化」を「酸化・クロル化」に訂正する。
- (48) 同 36 頁 5 行の「030」のあとに「=特開昭58-14050」を挿入する。
- (49) 同頁 13 行及び 17 行の「濃度」を「活量」に訂正する。
- (50) 同 37 頁 5 行の「同様にして」のあとに「、実施例 2 の電極の上に」を挿入する。
- (51) 同頁 9 行及び 12 行の「濃度」を「活量」に訂正する。
- (52) 同 38 頁 7 行の「方差法」を「示差法」に訂正する。
- (53) 同頁 13 行及び 17 行の「 K^+ 濃度」を「 K^+ 活量」に訂正する。
- (54) 同 39 頁 8 行及び 19 行の「濃度」を「活量」に訂正する。
- (55) 同 40 頁 11 行及び 18 行の「濃度」を「活量」に訂正する。
- (56) 同 41 頁 6 行の「ハロゲン」を「酸化・ク

- 8 -

- 9 -

- ロル」に訂正する。
- (57) 同42頁6行の「ハロゲン化」を「酸化・クロル化」に訂正する。
- (58) 同頁14行の「単電極」のあとに「は」を挿入する。
- (59) 同頁18行の「イオン選択」のあとに「層」を挿入する。
- (60) 同43頁14～15行の「第4～6図」を「第9～11図」に訂正する。
- (61) 同頁17行の「さらに」の前に「その際真中の」本は幅の中心に位置するように設けた。」を挿入する。
- (62) 同頁最下行の「ハロゲン」を「酸化・クロル」に訂正する。
- (63) 同44頁4行の「中央のスクラッチ110Dの1mm間隔」を「1mm間隔で設けた2本のスクラッチ110F」に訂正する。
- (64) 同頁5行の「中央を」を「中央で」に訂正し、同行の「3面」を「3辺」に訂正する。
- (65) 同頁7行の「イオン選択電極」のあとに「

- 11 -

- (72) 同42頁14行の「単電極」のあとに「は」を挿入する。

- 13 -

対」を挿入する。

- (66) 同頁8行の「一面のみを絶」を「一辺のみをスクラッチ溝により絶」に訂正する。
- (67) 同頁最下行から5行及び2行の「イオン選択電極」の前に「単一型」を挿入する。
- (68) 同45頁1行の「示す」のあとに「単一型」を挿入する。
- (69) 同頁2行のあとに次の文を挿入する。
「第7図はイオン選択電極対からなる本発明の単一型電極の他の好ましい態様を示す斜視図であり、第8図はその平面図である。
第9図は同じく本発明による単一型電極の他の態様を示す斜視図であり、図中矢印X及びY方向からみた断面図がそれぞれ第10図及び第11図である。
図中の主な符号は次のとおりである。」
- (70) 図面を別紙のとおり補正し、第7図から第11図を追加する。
- (71) 同37頁5行の「5μ」を「5μm」に訂正する。

- 12 -

特許請求の範囲

- (1) 支持体の上に導電性層およびイオン選択層を順次積層してなるイオン選択電極において、該導電性層が少なくとも一つの溝を有しており、その溝の表面が該イオン選択層で被覆されていることを特徴とするイオン選択電極。
- (2) 前記溝が、導電性層の厚さの10倍以上の深さをもっている特許請求の範囲(1)に記載のイオン選択電極。
- (3) 前記溝が、少なくとも1μmの幅をもっている特許請求の範囲(1)に記載のイオン選択電極。
- (4) 前記導電性層が、導電性金属の層及び導電性金属酸化物の層から選ばれる特許請求の範囲(1)に記載のイオン選択電極。
- (5) 前記導電性層と、前記イオン選択層との間に導電性層に用いられた導電性金属の水不溶性塩の層が設けられている特許請求の範囲(4)に記載のイオン選択電極。
- (6) 前記溝によつてへだてられた導電性層の双方が、定電位を示す面積を確保している特許

- 1 -

請求の範囲(1)に記載のイオン選択電極。

(7) 導電性層が、銀の層であり、水不溶性塩の層がハロゲン化銀からなる特許請求の範囲(5)に記載のイオン選択電極。

(8) 支持体の上に、導電性層およびイオン選択層を順次積層してイオン選択電極を製造する方法において、導電性層を積層した後、イオン選択層を積層するに先立つて、少なくとも一つの溝を形成することを特徴とするイオン選択電極の製造法。

(9) 前記溝が、導電性層の上に更に導電性金属の水不溶性塩の層を設けた後に形成される特許請求の範囲(8)に記載の製造法。

(10) 前記導電性層上に設けられた水不溶性塩の層の上に更に電解質層を設けた後に、前記溝を形成する特許請求の範囲(9)に記載の製造法。

(11) 前記溝が導電性層の厚さの少なくとも10倍の深さをもっている特許請求の範囲(8)、(9)又は(10)に記載の製造法。

- 2 -

而を酸化・ハロゲン化することにより銀層の上に形成される特許請求の範囲(16)に記載の製造法。

(12) 前記溝が、少なくとも1μmの幅をもっている特許請求の範囲(8)、(9)又は(10)に記載の製造法。

(13) 前記溝が、導電性層の上に形成され、かつその溝によつて相互にへだてられた少なくとも一方の導電性層は、液体試料がイオン選択層と接触したときに定電位を示す面積を確保している特許請求の範囲(8)、(9)又は(10)に記載の製造法。

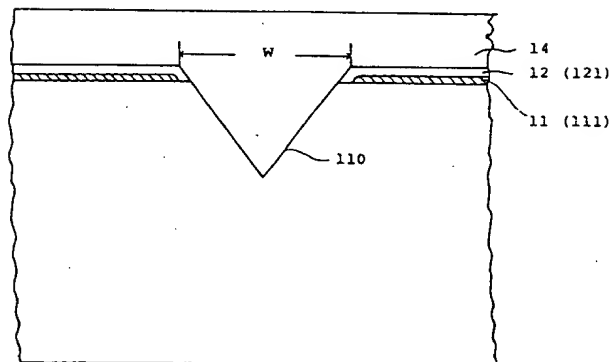
(14) 前記導電性層が、導電性金属の層及び導電性金属酸化物の層から選ばれる特許請求の範囲(8)、(9)又は(10)に記載の製造法。

(15) 導電性層が、銀層であり、水不溶性塩の層がハロゲン化銀の層からなる特許請求の範囲(8)に記載の製造法。

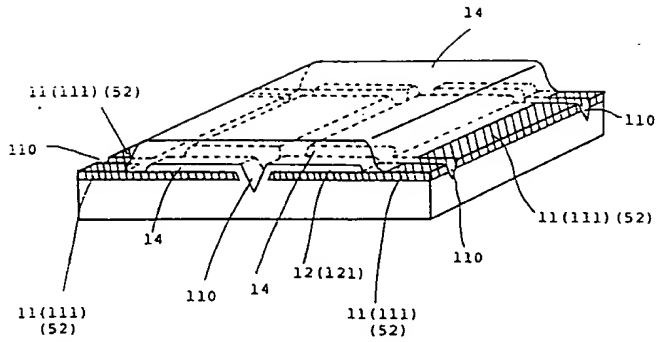
(16) ハロゲン化銀の層が、銀層を酸化・ハロゲン化することにより形成される特許請求の範囲(15)に記載の製造法。

(17) ハロゲン化銀の層が、銀層を積層したのちに前記溝を形成し、しかるのちに銀層の表

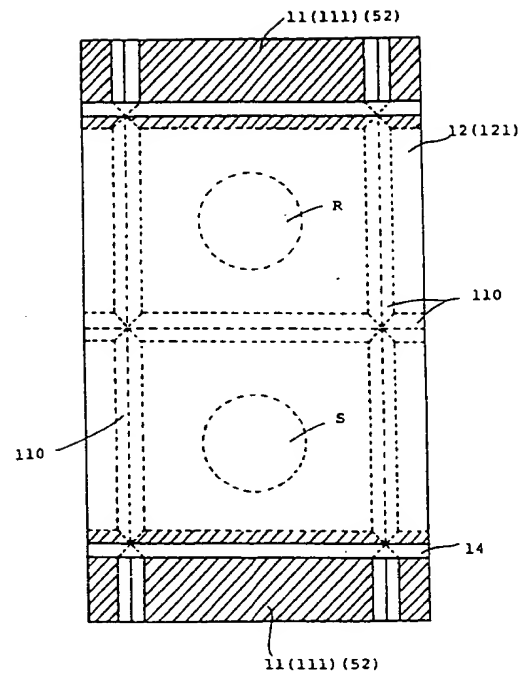
- 3 -



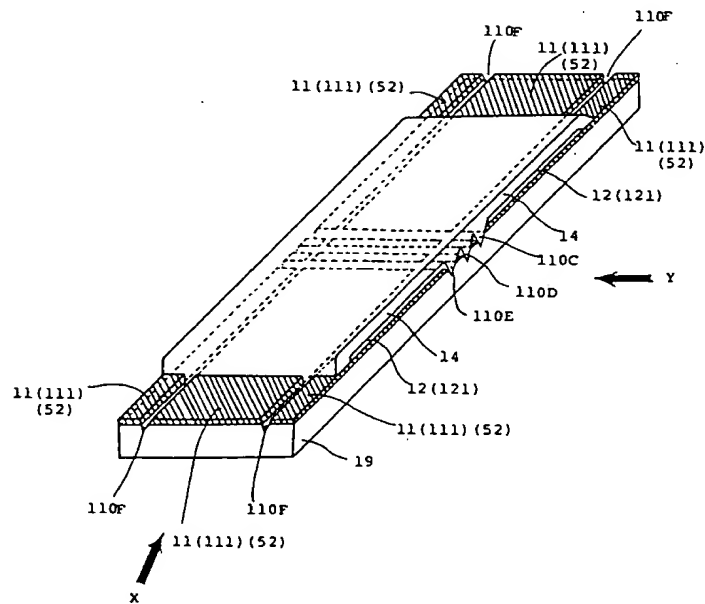
第 3 図 (ロ)



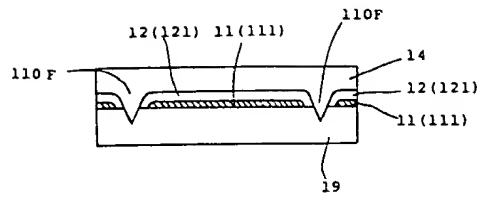
第 7 図



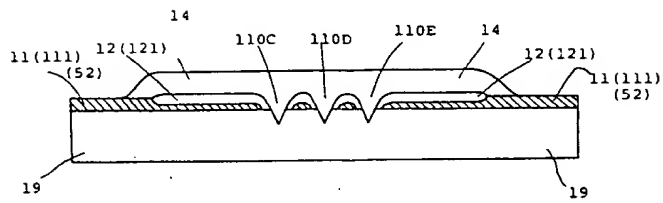
第 8 図



第 9 図



第 10 図



第 11 図